

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

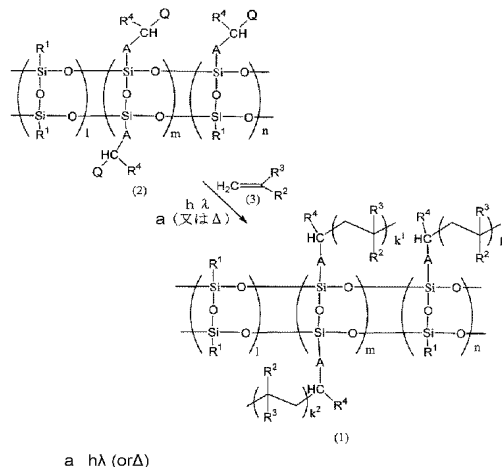
(10) 国際公開番号
WO 2005/080459 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 283/12, C08G 77/442, C09J 151/08, 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013838
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 22 日 (22.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-049894 2004 年 2 月 25 日 (25.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 公文 健人 (KUMON, Taketo) [JP/JP]; 〒2360055 神奈川県横浜市金沢区片吹 1 3 - 1 Kanagawa (JP). 影山 俊文 (KAGEYAMA, Toshifumi) [JP/JP]; 〒2380000 神奈川県横須賀市グリーンハイツ 5 - 2 - 4 0 5 Kanagawa (JP). 木村 敦子 (KIMURA, Atsuko) [JP/JP]; 〒1730016 東京都板橋区中板橋 6 - 1 0 中板橋 1 - 1 0 1 Tokyo (JP). 杉崎 俊夫 (SUGIZAKI, Toshio) [JP/JP]; 〒2360011 神奈川県横浜市金沢区長浜 2 - 2 3 - 2 0 Kanagawa (JP). 守谷 治 (MORIYA, Osamu) [JP/JP]; 〒2330013 神奈川県横浜市港南区丸山台 2 - 1 3 - 1 1 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYSILSESQUIOXANE GRAFT POLYMER, PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE, AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: ポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法、粘着剤および粘着シート



a hλ (or Δ)

(57) Abstract: A process for producing a polysilsesquioxane graft polymer (1), characterized by irradiating a mixture comprising a polysilsesquioxane compound (2) and a vinyl compound (3) with an ionizing radiation or heating the mixture; a polysilsesquioxane compound having an iniferter group incorporated therein; and a pressure-sensitive adhesive and a pressure-sensitive adhesive sheet each comprising the polymer. The polysilsesquioxane graft copolymer produced by the process can be a pressure-sensitive adhesive combining excellent heat resistance with excellent cohesive force. (In the formulae, A represents a connecting group; R¹ represents an optionally substituted hydrocarbon group; R² represents hydrogen, etc.; R³ represents a polar group, etc.; R⁴ represents hydrogen, etc.; k¹ to k³ each is any desired natural number; l to n each is 0 or any desired natural number (the case where m=n=0 is excluded); and Q represents an iniferter group.) (2) (3) (1) a hλ (or Δ)

(57) 要約: 本発明は、ポリシルセスキオキサン化合物 (2) と、ビニル化合物 (3) とを含む混合物に電離放射線を照射、または加熱することを特徴とする、ポリシルセスキオキサングラフト重合体 (1) の製造方法、インフータ基が導入されたポリシルセスキオキサン化合物、並びに該重合体を用いる粘着剤及び粘着

[続葉有]

WO 2005/080459 A1



(74) 代理人: 大石 治仁 (OHISHI, Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田 3 丁目 6 番 1 号 さんしんヒロセビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

シートである。本発明によれば、優れた耐熱性と凝集力とを兼ね備えた粘着剤となり得るポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法等が提供される。(式中、A は連結基を、 R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を、 R^2 は水素原子等を、 R^3 は極性基等を、 R^4 は水素原子等を、 $k_1 \sim k_3$ は任意の自然数を、 $l \sim n$ は 0 又は任意の自然数 ($m = n = 0$ の場合を除く) を、Q はイニファータ基を表す。)

明 細 書

ポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法、粘着剤および粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、イニフータ基を導入したポリシルセスキオキサン化合物にビニル化合物を添加して、電離放射線を照射または加熱することを特徴とするポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法、得られたポリシルセスキオキサングラフト重合体を用いる粘着剤及び粘着シート、並びに光イニフータ基を導入したポリシルセスキオキサン化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来、各種の部材や機器に貼着するラベルシートとして、基材シートに粘着剤を塗布して形成してなる粘着剤層を有する粘着シートが知られている。

この粘着シートは、押圧するだけで直ぐに貼り付けることができるという利便性から、印刷ラベル用、包装貼付用等として多くの産業分野で広く利用されている。例えば、自動車や電気・電子製品の生産ラインにおける生産管理においては、部品にバーコード印字された粘着シート(ラベル)を貼付することが行われている。

[0003] ところで、この自動車や電気・電子製品の生産ラインにおける生産管理等においては、部品によっては熱処理が施される工程があり、ラベルを使用する場合には、該ラベルに対して耐熱性が求められる。

このような耐熱用途のバーコードラベルとしては、従来、ポリイミドフィルムやポリエーテルイミドフィルムが用いられているが、これらのフィルムは高価であり、得られるバーコードラベルがコスト高になるという欠点がある。また、バーコードラベルの基材として、一般的に用いられているポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンフィルムは、安価であるものの、耐熱性に劣るという問題がある。

[0004] このような問題を解決すべく、特開2002-275438号公報には、ポリエチレンナフタレートフィルムからなる基材の一方の側の面に印字用コート層を有し、かつ該基材の反対側の面に、温度150℃における粘着力が0.5N/25mm以上である耐熱性

粘着剤層を有することを特徴とする耐熱性ラベルが提案されている。ここでは、耐熱性粘着剤層を構成する粘着剤として、ゴム系やアクリル系の粘着剤等が使用されている。

- [0005] また、特開2003-138229号公報には、基材シートの少なくとも一方の面に、耐熱性の水系粘着剤を含む感熱性粘着剤層を形成してなることを特徴とする粘着シートが記載されている。耐熱性の水系粘着剤として、アクリル系重合体エマルジョン又はゴム系ラテックスを主成分とし、粘着付与樹脂エマルジョンを配合した一般的な水系粘着剤が用いられている。

しかしながら、これらの文献に記載された粘着シートに用いられる粘着剤は、耐熱性等の面からは十分なものとはいいがたく、より耐熱性及び粘着力に優れる新しい粘着剤の開発が求められていた。

- [0006] 一方、光イニフータ基を導入した化合物をイニフータ(開始剤)として、紫外線を照射することによりスチレン等のビニル化合物をリビングラジカル重合する方法が知られている[Polymer Bulletin, 7, 197(1982)、Polymer Bulletin, 11, 135(1984)、Macromolecules, 27, 5527(1994)、Macromolecules, 31, 5559(1998)、J. Polym. Sci. ;Part A;Polym. Chem. , 40, 1885(2002)、Polymer Journal, 34, 10, 736(2002)、Macromolecules, 36, 2990(2003)]。

- [0007] 本発明は、このような従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、優れた耐熱性と凝集力とを兼ね備えた粘着剤となり得るポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法、イニフータ基が導入されたポリシルセスキオキサン化合物、並びに得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体を用いる粘着剤及び粘着シートを提供することを課題とする。

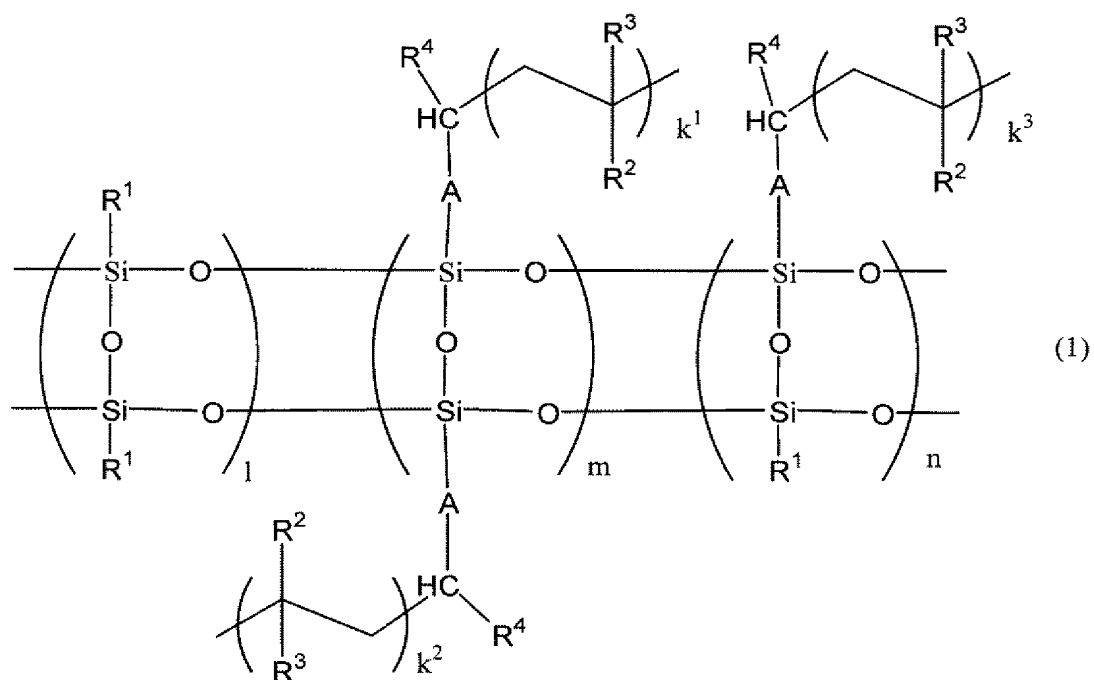
発明の開示

- [0008] 本発明者らは、イニフータ基を導入したラダー型構造を有するポリシルセスキオキサン化合物をイニフータとして用い、このものにアクリルアミド等のビニル化合物を添加して電離放射線を照射すると、重合反応が進行して、溶剤可溶の無色透明のポリシルセスキオキサングラフト重合体が効率よく得られることを見出した。また、得られたポリシルセスキオキサングラフト重合体は、優れた耐熱性及び凝集力をもつ粘着剤

成分として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

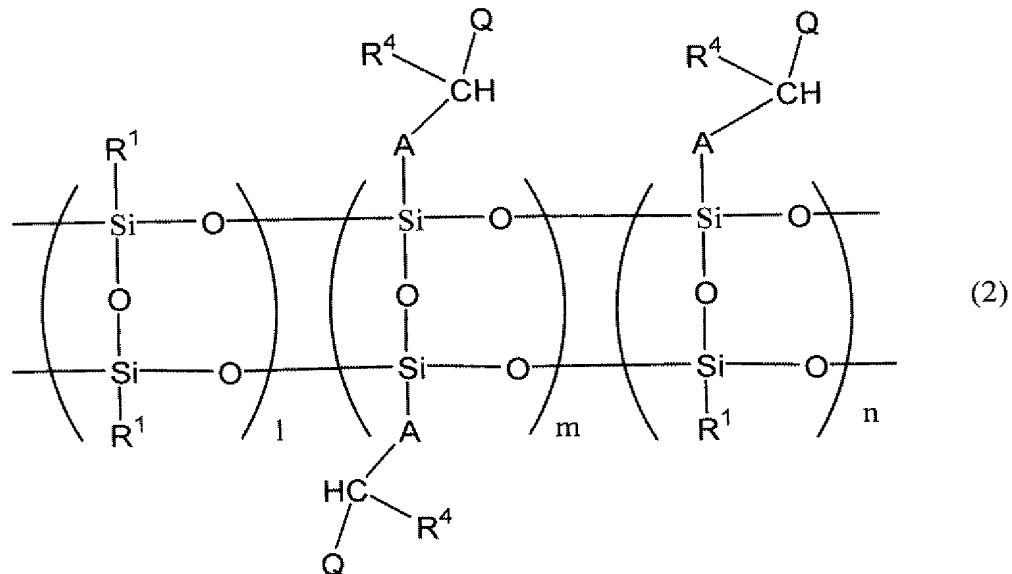
[0009] かくして本発明の第1によれば、分子内に、式(1)

[0010] [化1]



[0011] (式中、Aは連結基を表し、 R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表し、 R^3 は極性基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、エステル基又はアシル基を表す。 k_1 、 k_2 及び k_3 は、それぞれ独立して任意の自然数を表し、 k_1 、 k_2 及び k_3 がそれぞれ2以上のとき、式： $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-$ で表される基は同一であっても、相異なってもよい。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。ただし、 $m=n=0$ の場合を除く。)で表される繰り返し単位を有するポリシロセスキオキサングラフト重合体の製造方法であって、式(2)

[0012] [化2]



[0013] (式中、A、 R^1 、 R^4 、 l 、 m 及び n は、前記と同じ意味を表す。Qはイニフィータ基を表す。)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物と、式(3): $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2) - \text{R}^3$ (式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)で表されるビニル化合物とを含む混合物に電離放射線を照射、または該混合物を加熱することを特徴とするポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法が提供される。

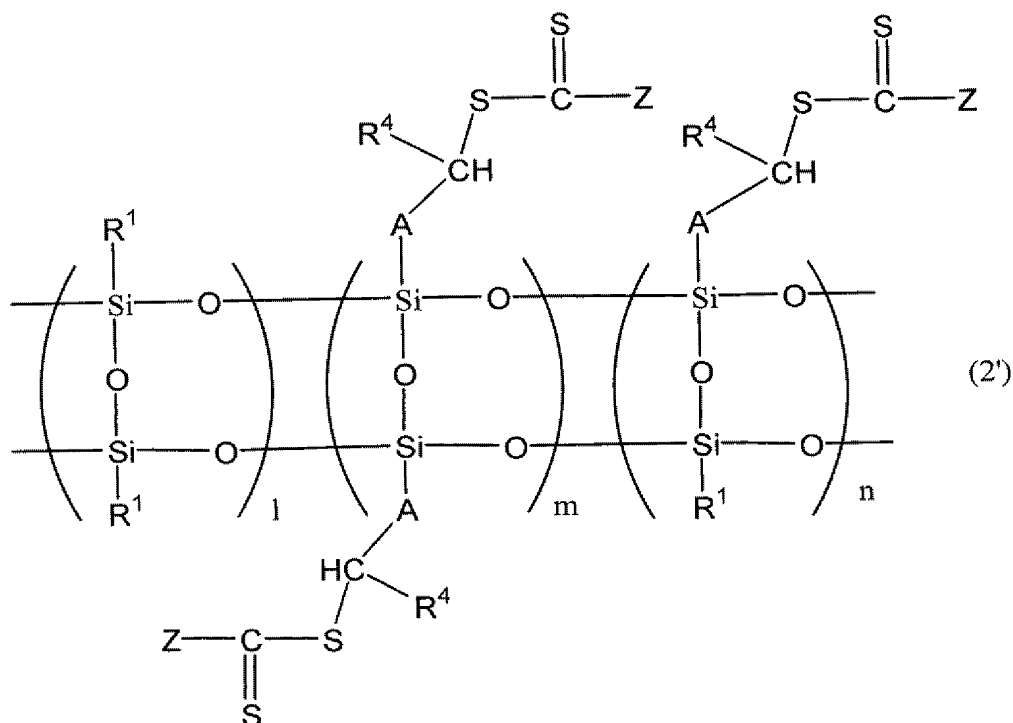
[0014] 本発明のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法は、前記Qが、式: $-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{Z}$ (式中、Zは置換基を有していてもよい炭化水素基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される光イニフィータ基である前記式(2)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物と、式(3): $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2) - \text{R}^3$ (式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)で表されるビニル化合物とを含む混合物に、電離放射線を照射するのが好ましい。

[0015] 本発明のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法は、式(4): $[\text{XCH}(\text{R}^4)\text{A}]\text{Si}(\text{OR}^5)_3$ (式中、A及び R^4 は前記と同じ意味を表し、Xはハロゲン原子を表し、 R^5 は炭素数1〜6のアルキル基を表す。)で表されるアルコキシシラン化合物、及び前記式(4)で表されるアルコキシシラン化合物1重量部に対し、0〜100倍量の式(5): $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^6)_3$ (式中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 R^6 は炭素数1〜6のアルキル基

を表す。)で表されるアルコキシシラン化合物とを、酸触媒又は塩基触媒の存在下に縮合させる工程と、

得られた重縮合物に、式(6): $M[SC(=S)-Z]_a$ (式中、Zは前記と同じ意味を表し、Mは、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子または遷移金属原子を表し、aはMの原子価を表す。)で表される化合物を反応させることにより、分子内に、式(2')

[0016] [化3]



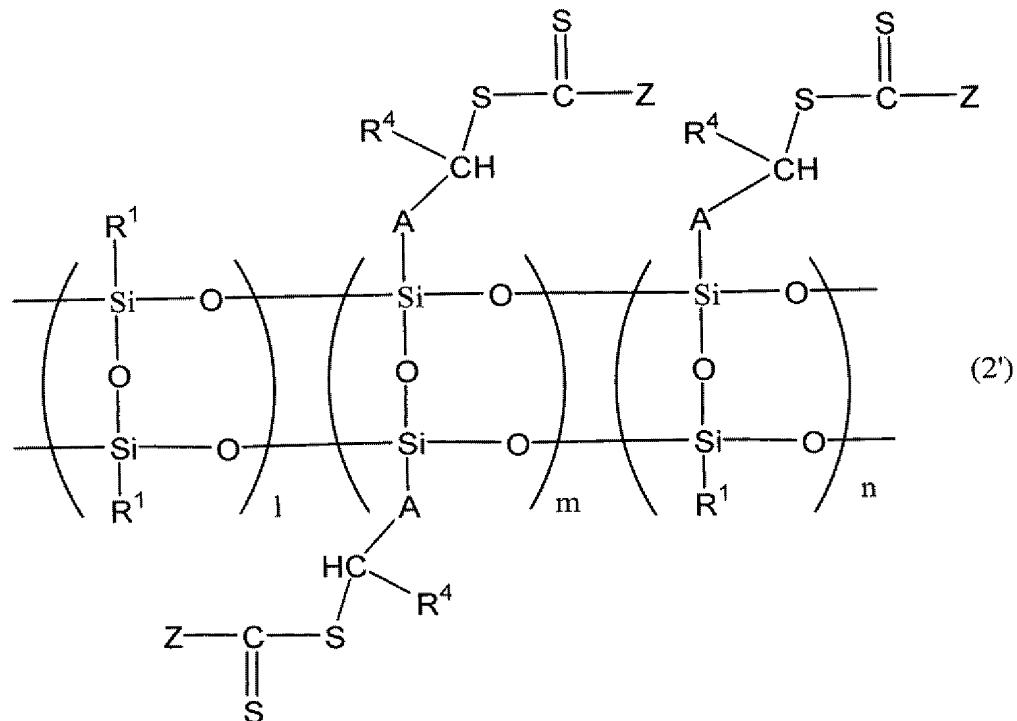
[0017] (式中、Aは連結基を表し、 R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1〜6のアルキル基、エステル基又はアシル基を表す。l、m、nはそれぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。ただし、 $m=n=0$ の場合を除く。Zは置換基を有していてもよい炭化水素基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物を得る工程と、

得られたポリシルセスキオキサン化合物と、式(3): $CH_2=C(R^2)-R^3$ (式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)で表されるビニル化合物とを含む混合物に電離放射線照射する工程とを有するのがより好ましい。

[0018] 本発明のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法は、数平均分子量が2,500〜1,000,000であるポリシルセスキオキサングラフト重合体を製造するものであるのが好ましい。

[0019] 本発明の第2によれば、式(2')

[0020] [化4]



[0021] (式中、Aは連結基を表し、 R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1〜6のアルキル基、エステル基又はアシル基を表す。l、m、nはそれぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。ただし、 $m=n=0$ の場合を除く。Zは、置換基を有していてもよい炭化水素基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリアルコキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサ化合物が提供される。

[0022] 本発明の第3によれば、本発明の製造方法により得られたポリシルセスキオキサングラフト重合体を含むことを特徴とする粘着剤が提供される。

本発明の第4によれば、基材シートと、該基材シート上に本発明の粘着剤から形成されてなる粘着剤層とを有することを特徴とする粘着シートが提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、実施例1〜9(1)で得たポリシルセスキオキサン化合物(BzCl-PSQ)の¹H-NMRスペクトル図である。

[図2]図2は、実施例1〜9(1)で得たポリシルセスキオキサン化合物(BzCl-PSQ)のIRスペクトル図である。

[図3]図3は、実施例1〜9(2)で得たポリシルセスキオキサン化合物(Ini-PSQ)の¹H-NMRスペクトル図である。

[図4]図4は、実施例1〜9(2)で得たポリシルセスキオキサン化合物(Ini-PSQ)のIRスペクトル図である。

[図5]図5は、実施例5で得た重合体5の¹H-NMRスペクトル図である。

[図6]図6は、実施例5で得た重合体5のIRスペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、本発明を、1)ポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法、2)粘着剤、及び3)粘着シートに項分けして詳細に説明する。

[0025] 1)ポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法

本発明のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法は、分子内に、前記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法であって、前記式(2)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物と、前記式(3)で表されるビニル化合物とを含む混合物に電離放射線を照射、または該混合物を加熱することを特徴とする。

[0026] 前記式(1)中、Aは連結基を表す。

連結基としては、例えば、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和のアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基等が挙げられる。

[0027] 飽和のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数1〜20の飽和のアルキレン基が挙げられる。不飽和のアルキレン基の具体例としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基等の炭素数2〜20の不飽和のアルキレン基が挙げられる。アリーレン基の具体例としては、o-フェニレン基、m-

フェニレン基、p-フェニレン基等が挙げられる。

[0028] 前記飽和及び不飽和のアルキレン基の置換基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基等の置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基；メルカプト基；アミド基、N，N-ジメチルアミド基等の置換基を有していてもよいアミド基；カルボキシル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；等が挙げられる。また、前記アリーレン基の置換基としては、シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；等が挙げられる。これらの置換基は、アルキレン基又はアリーレン基の任意の位置に結合していてもよく、同一若しくは相異なって複数個が結合していてもよい。

[0029] これらの中でも、本発明においては、耐熱性及び粘着力に優れるグラフト重合体が得られることから、Aとしては、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和のアルキレン基が好ましく、置換基を有していてもよい飽和のアルキレン基がより好ましく、炭素数1〜20の飽和のアルキレン基が特に好ましい。

[0030] R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

R^1 の置換基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基、ブチニル基等のアルキニル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。

[0031] R^1 の炭化水素基の置換基としては、前記Aのアルキレン基及びアリーレン基の置換基として例示したものと同様のものが挙げられる。また置換基は、炭化水素基の任意の位置に結合していてもよく、同一若しくは相異なって複数個が結合していてもよい。

[0032] R^2 は水素原子;又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等の炭素数1〜18のアルキル基を表す。

[0033] R^3 は、極性基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

極性基としては、カルボキシ基;メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基;アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等のアシル基;シアノ基;メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基;メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基;フェニルスルホニル基、*p*-メチルフェニルスルホニル基等のアリールスルホニル基;等が挙げられる。

[0034] 置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-*t*-ブトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基等の置換基を有していてもよいフェニル基;1-ナフチル基、2-ナフチル基等の置換基を有していてもよいナフチル基等が挙げられる。

[0035] R^4 は、水素原子、炭素数1〜6のアルキル基、エステル基又はアシル基を表す。炭素数1〜6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。エステル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

[0036] l , m , n は、それぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。但し、 $m=n=0$ の場合を除く。

k_1 , k_2 及び k_3 は、それぞれ独立して任意の自然数を表し、 k_1 , k_2 及び k_3 がそれぞれ2以上のとき、式: $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-$ で表される基は同一であっても、相異なっているいてもよい。

[0037] 前記式(2)中、 R^1 , R^4 , A , l , m 及び n は前記と同じ意味を表す。

Q はイニフータ基を表す。

Q は、電離放射線を照射することにより、ポリシルセスキオキサン化合物をリビングラ

ジカル重合反応のマクロ開始剤とすることができる基(光イニファータ基)であっても、加熱することによりポリシルセスキオキサン化合物をリビングラジカル重合反応のマクロ開始剤とすることができる基(熱イニファータ基)であってもよいが、目的とするグラフト重合体を効率よく得ることができることから、光イニファータ基であるのが好ましく、式: $-S-C(=S)-Z$ で表される基がより好ましい。

[0038] 式中、Zは、置換基を有していてもよい炭化水素基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。

[0039] 前記置換基を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基;フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基;等が挙げられる。また、前記炭化水素基の置換基としては、本発明のポリシルセスキオキサングラフト重合体を製造する一連の反応に対して不活性な基であれば特に制限されない。例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子(前記炭化水素基がアルキル基、シクロアルキル基、アリール基の場合);メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基;メチル基、エチル基などのアルキル基(前記炭化水素基がシクロアルキル基、アリール基の場合);等が挙げられる。

[0040] アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピル基等が挙げられる。

置換基を有していてもよいアリールオキシ基としては、フェノキシ基、2-クロロフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

置換基を有していてもよいアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、フェニルアミノ基等が挙げられる。

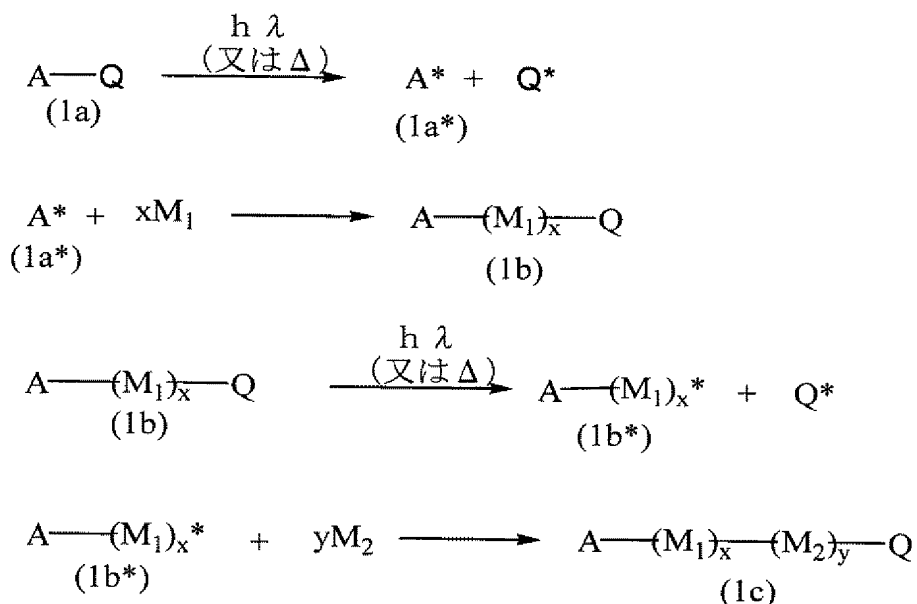
置換基を有していてもよいフェニル基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基等が挙げられる。

これらの中でも、Zとしては、置換基を有するアミノ基が好ましく、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基がより好ましく、ジエチルアミノ基が特に好ましい。

[0041] 分子内にイニファータ基(Q)を有する化合物(イニファータ:1a)は、電離放射線を

照射又は加熱するとイニフータ基(Q)が解離し、ラジカル(1a^{*}、Q^{*})が生成する。そして、このラジカル(1a^{*})がリビングラジカル重合反応の重合開始剤(マクロ開始剤)となり、系内に存在するラジカル重合性モノマー(M₁)が速やかに重合する。反応系内にラジカル重合性モノマーがなくなると、重合末端とラジカル(Q^{*})とが反応して、新しいイニフータ(1b)が生成する。このものに、別の重合性モノマー(M₂)を添加して、電離放射線を照射又は加熱すると、イニフータ基(Q)が再び解離し、ラジカル(1b^{*}、Q^{*})が生成する。そして、このラジカル(1b^{*})がリビングラジカル重合反応の重合開始剤(マクロ開始剤)となり、系内に存在するラジカル重合性モノマー(M₂)が速やかに重合する。反応系内にラジカル重合性モノマーがなくなると、重合末端とラジカル(Q^{*})とが反応して、新しいイニフータ(1c)が生成する(下記反応式参照)。

[0042] [化5]



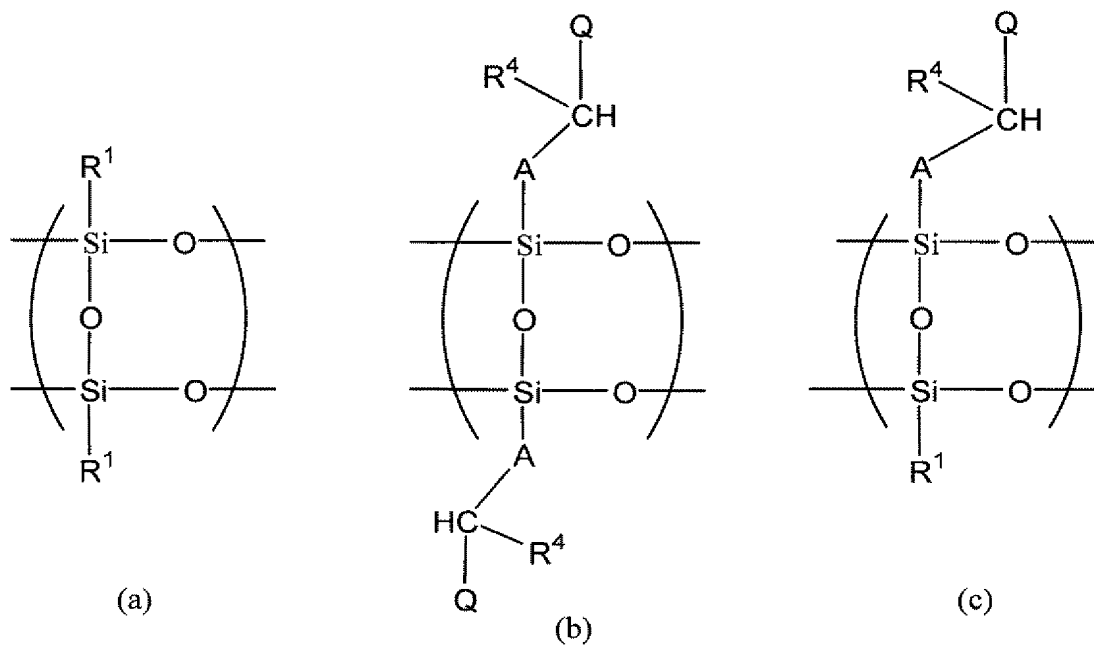
[0043] 以上のようにして、種類の異なるラジカル重合性モノマーを段階的にラジカル重合することで、所望のモノマー組成と分子量を有するブロック共重合体を効率よく製造することができる。

[0044] 得られるポリシルセスキオキサン化合物(2)の繰り返し単位は、下記式(a)～(c)のいずれかで表される。

分子内に、少なくとも(b)及び／又は(c)の繰り返し単位を有していれば特に制限さ

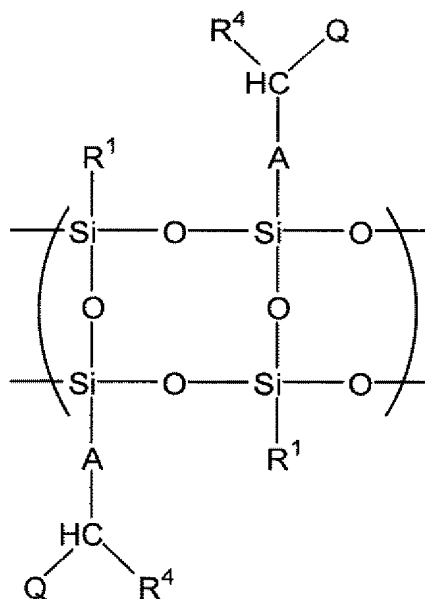
れない。上記に示す(a)及び(b)、(a)及び(c)、(b)及び(c)、又は(a)、(b)及び(c)の繰り返し単位を有する共重合体の場合、この共重合体は、ランダム共重合体、部分ブロック共重合体、完全ブロック共重合体等、どのような共重縮合物であってもよい。

[0045] [化6]



[0046] また、本発明においては、前記(c)で表される繰り返し単位は、上下180°回転した形で結合していてもよい。例えば、前記(c)で表される繰り返し単位は、下記(d)に示す繰り返し単位等であってもよい。

[0047] [化7]



(d)

[0048] 本発明においては、前記ポリシルセスキオキサン化合物(2)として、前記式(2')で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物(以下、「ポリシルセスキオキサン化合物(2')」)と略記する。)を用いるのが好ましい。

[0049] ポリシルセスキオキサン化合物(2')は、次のようにして製造することができる。

まず、式(4): $[XCH(R^4)A]Si(OR^5)_3$ で表されるアルコキシシラン化合物(以下、「アルコキシシラン化合物(4)」という。)、及びアルコキシシラン化合物(4)1重量部に対し、0〜100倍量の、式(5): $R^1Si(OR^6)_3$ で表されるアルコキシシラン化合物(以下、「アルコキシシラン化合物(5)」という。)を、酸触媒又は塩基触媒の存在下に縮合させる。次いで、得られた共重縮合物に、式(6): $MSC(=S)Z$ で表される化合物を反応させることにより、ラダー型構造を有するポリシルセスキオキサン化合物(2')を得ることができる。

[0050] アルコキシシラン化合物(4)において、式(4)中、A及び R^4 は前記と同じ意味を表す。

Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表し、 R^5 はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基等

の炭素数1〜6のアルキル基を表す。)

- [0051] アルコキシシラン化合物(4)の具体例としては、p-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン、p-クロロメチルフェニルトリエトキシシラン、p-(2-クロロエチル)フェニルトリメトキシシラン、p-(2-クロロエチル)フェニルトリエトキシシラン、p-(3-クロロプロピル)フェニルトリメトキシシラン、p-(3-クロロプロピル)フェニルトリエトキシシラン、p-ブロモメチルフェニルトリメトキシシラン、p-ブロモメチルフェニルトリエトキシシラン、p-(2-ブロモエチル)フェニルトリメトキシシラン、p-(2-ブロモエチル)フェニルトリエトキシシラン、p-(3-ブロモプロピル)フェニルトリメトキシシラン、p-(3-ブロモプロピル)フェニルトリエトキシシラン、
- [0052] p-クロロメチルフェニルメチルトリメトキシシラン、p-クロロメチルフェニルメチルトリエトキシシラン、p-(2-クロロエチル)フェニルメチルトリメトキシシラン、p-(2-クロロエチル)フェニルメチルトリエトキシシラン、p-(3-クロロプロピル)フェニルメチルトリメトキシシラン、p-(3-クロロプロピル)フェニルメチルトリエトキシシラン、p-ブロモメチルフェニルメチルトリメトキシシラン、p-ブロモメチルフェニルメチルトリエトキシシラン、p-(2-ブロモエチル)フェニルメチルトリメトキシシラン、p-(2-ブロモエチル)フェニルメチルトリエトキシシラン、p-(3-ブロモプロピル)フェニルメチルトリメトキシシラン、p-(3-ブロモプロピル)フェニルメチルトリエトキシシラン、2-(p-クロロメチルフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(p-クロロメチルフェニル)エチルトリエトキシシラン、2-(p-クロロメチルフェニル)エチルトリプロポキシシラン、2-(p-クロロメチルフェニル)エチルトリブトキシシラン、2-(p-ブロモメチルフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(p-ブロモメチルフェニル)エチルトリエトキシシラン、2-(p-ブロモメチルフェニル)エチルトリプロポキシシラン、
- [0053] 2-(m-クロロメチルフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(m-クロロメチルフェニル)エチルトリエトキシシラン、2-(m-クロロメチルフェニル)エチルトリプロポキシシラン、2-(m-クロロメチルフェニル)エチルトリブトキシシラン、2-(m-ブロモメチルフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(m-ブロモメチルフェニル)エチルトリエトキシシラン、2-(m-ブロモメチルフェニル)エチルトリプロポキシシラン、3-(p-クロロメチルフェニル)プロピルトリメトキシシラン、3-(p-クロロメチルフェニル)プロピルトリエトキシ

シラン、3-(p-クロロメチルフェニル)プロピルトリプロポキシシラン、3-(p-クロロメチルフェニル)プロピルトリブトキシシラン、3-(p-ブロモメチルフェニル)プロピルトリメトキシシラン、3-(p-ブロモメチルフェニル)プロピルトリエトキシシラン、3-(m-ブロモメチルフェニル)プロピルトリプロポキシシラン、3-(m-クロロメチルフェニル)プロピルトリメトキシシラン、3-(m-クロロメチルフェニル)プロピルトリエトキシシラン、3-(m-クロロメチルフェニル)プロピルトリプロポキシシラン、3-(m-ブロモメチルフェニル)プロピルトリメトキシシラン、3-(m-ブロモメチルフェニル)プロピルトリエトキシシラン、3-(m-ブロモメチルフェニル)プロピルトリプロポキシシラン、

[0054] 4-(p-クロロメチルフェニル)ブチルトリメトキシシラン、4-(p-クロロメチルフェニル)ブチルトリエトキシシラン、4-(p-クロロメチルフェニル)ブチルトリプロポキシシラン、4-(p-クロロメチルフェニル)ブチルトリブトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)ブチルトリメトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)ブチルトリエトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)ブチルトリプロポキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルトリメトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルトリエトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルトリメトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルトリエトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルメチルトリメトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルメチルトリエトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルトリメトキシシラン、4-(p-ブロモメチルフェニル)フェニルメチルトリエトキシシラン、2-[4'-(p-ブロモメチルフェニル)フェニル]エチルトリメトキシシラン、2-[4'-(p-ブロモメチルフェニル)フェニル]エチルトリエトキシシラン、2-[4'-(p-ブロモメチルフェニル)フェニル]エチルトリメトキシシラン、2-[4'-(p-ブロモメチルフェニル)フェニル]エチルトリエトキシシラン、及びこれらの2種以上の組合せ等が挙げられる。

[0055] アルコキシシラン化合物(5)において、式(5)中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 R^6 は炭素数1〜6のアルキル基を表す。 R^6 としては、前記 R^5 の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられる。

[0056] アルコキシシラン化合物(5)の具体例としては、フェニルトリメトキシシラン、4-クロロ

フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、2-メトキシフェニルトリエトキシシラン等の(置換)フェニルトリアルコキシシラン類;メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類;シアノメチルトリメトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルトリメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、4-シアノブチルトリメトキシシラン、4-シアノブチルトリエトキシシラン等のシアノアルキルトリアルコキシシラン類;アセトキシメチルトリメトキシシラン、アセトキシメチルトリエトキシシラン、3-アセトキシプロピルトリメトキシシラン、3-アセトキシプロピルトリエトキシシラン等のアセトキシ基を有するシラン類;及びこれら2種以上の組合せ等が挙げられる。

- [0057] アルコキシシラン化合物(4)とアルコキシシラン化合物(5)との混合割合は任意に設定することができるが、通常、重量部比で、アルコキシシラン化合物(4):アルコキシシラン化合物(5)=100:0~1:99の範囲である。
- [0058] アルコキシシラン化合物(4)とアルコキシシラン化合物(5)との反応に用いる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル等のエステル類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類;メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類;水;等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。
- [0059] 用いる酸触媒としては、塩酸、硫酸等の無機酸;p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸1水和物、スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、酢酸、蟻酸等の有機酸が挙げられる。
- [0060] また塩基触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物;ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムt-ブトキシド、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド等

の金属アルコキシド;メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン等の1級アミン;ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミン;トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の3級アミン;ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン(DBU)などの含窒素複素環化合物;等が挙げられる。

- [0061] 酸触媒又は塩基触媒の使用量は、アルコキシシラン化合物(4)に対して、通常、0.001重量%〜10重量%、好ましくは0.01重量%〜5重量%の範囲である。
- [0062] 反応温度は、通常0℃から用いられる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは40℃〜130℃の範囲である。反応温度があまりに低いと縮合反応の進行が不十分となる場合がある一方で、反応温度が高くなりすぎるとゲル化抑制が困難となる。反応は、通常数分から数時間で完結する。
- [0063] 得られた共重縮合物に、式(6): $M[SC(=S)-Z]_a$ で表される化合物を反応させると、前記アルコキシシラン化合物(4)由来のハロゲン(X)部分が、光イニフィータ基($-SC(=S)-Z$)で置換されたポリシルセスキオキサン化合物(2')を得ることができる。
- [0064] 式(6)中、Zは前記と同じ意味を表す。
- Mは、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子;マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属原子;または鉄、マンガン、亜鉛、銅等の遷移金属原子;を表し、アルカリ金属原子が好ましい。
- aはMの原子価を表す。
- [0065] 式(6)で表される化合物の具体例としては、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム等のMがアルカリ金属原子である化合物;ビス(ジメチルジチオカルバミン酸)マグネシウム、ビス(ジエチルジチオカルバミン酸)マグネシウム等のMがアルカリ土類金属原子である化合物;ビス(ジメチルジチオカルバミン酸)銅、ビス(ジエチルジチオカルバミン酸)銅等のMが遷移金属原子である化合物;等が挙げられる。
- [0066] これらの中でも、反応性が高く、また得られるポリシルセスキオキサン化合物が、ポリシルセスキオキサングラフト重合体の合成を効率よく行うことができることから、Mがアルカリ金属原子である化合物が好ましく、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエ

チルジチオカルバミン酸ナトリウムがより好ましい。

[0067] 前記共重縮合物と式(6): $M[SC(=S)-Z]_a$ で表される化合物との反応は、通常、不活性溶媒中で行うことができる。

用いる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、フェニルエチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル類；クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセタミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類；等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

[0068] 溶媒の使用量は、特に制約はないが、用いる共重縮合物1gに対して、通常1〜1000ml、好ましくは5〜100mlである。

[0069] 反応温度は、特に制約はないが、通常0℃から用いる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは15〜60℃、より好ましくは室温である。

反応時間は、通常数分から数十時間、好ましくは1〜20時間である。

反応終了後、通常の後処理操作を行うことにより、本発明に用いるポリシルセスキオキサン化合物(2')を得ることができる。

[0070] 以上のようにして、線状にのびたラダー型構造と称される繰り返し単位構造を有するポリシルセスキオキサン化合物(2)を得ることができる。ラダー型構造を有しているか否かは、例えば、反応生成物の赤外線吸収スペクトルやX線回折測定を行うことによって確認することができる。

本発明においては、ポリシルセスキオキサン化合物(2)の中でも、分子末端に光イニシエータ基を有するポリシルセスキオキサン化合物(2')が特に好ましい。

[0071] ポリシルセスキオキサン化合物(2)の数平均分子量は、通常500〜30,000、好ましくは1,000〜20,000の範囲である。数平均分子量は、例えば、SEC(サイズ・エクスクルージョン・クロマトグラフィー)により測定し、ポリスチレン換算により求めることができる。

また、ポリシルセスキオキサン化合物(2)の分子量分布(M_w/M_n)は、特に制限されないが、通常1.0〜3.0、好ましくは1.1〜2.0の範囲である。

[0072] 次に、得られたポリシルセスキオキサン化合物(2)と、式(3): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)-\text{R}^3$ (式中、 R^2 、 R^3 は、前記と同じ意味を表す。)で表されるビニル化合物(以下、「ビニル化合物(3)」と略記する。)との混合物に電離放射線照射、または該混合物を加熱して、リビングラジカル重合反応させることにより、前記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサングラフト重合体を得ることができる。

[0073] 電離放射線としては、例えば、紫外線、電子線等が挙げられ、なかでも紫外線が好ましい。紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等を用いることができる。

反応温度は特に制約されないが、通常0℃から用いる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは20〜100℃である。

加熱する場合の加熱温度は、通常110〜190℃、好ましくは、120〜180℃である。

[0074] 用いるビニル化合物(3)としては、ラジカル重合性のビニル基(二重結合)を有する化合物であれば特に制限されない。例えば、前記式(3)において、 R^3 がアルコキシカルボニル基であるアクリル系化合物; R^3 が置換基を有していてもよいアリール基である芳香族ビニル化合物; R^3 がシアノ基であるビニルニトリル化合物; R^3 がアシル基であるビニルケトン化合物; R^3 がアルコキシ基であるビニルエーテル化合物; R^3 がアルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基であるビニルスルホン化合物; R^3 がアセトキシ基であるビニルエステル化合物;等が挙げられる。

[0075] アクリル系化合物としては、分子内に(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば特に制限はない。

アクリル系化合物の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレ

ート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、メトキシメチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリε-カプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ[(メタ)アクリロイルオキシエチル]アシッドホスフェート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチルオキシアルキル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N, N'-ジメチルアクリルイミド、N, N'-ジメチルアクリルアミド等の単官能性(メタ)アクリレート化合物；

- [0076] 2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネートのジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチ

レンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエンジ(メタ)アクリレート、ペンタンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ジ(グリシジルオキシフェニル)プロパンの(メタ)アクリル酸付加物、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン等の2官能性(メタ)アクリレート化合物;

[0077] トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(オキシエチル)(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラア(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシ)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリレート化合物;等が挙げられる。

[0078] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、3-クロロスチレン等が挙げられる。

ビニルニトリル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。ビニルケトン化合物としては、ビニルメチルケトン、ビニルフェニルケトン等が挙げられる。ビニルエーテル化合物としては、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。ビニルスルホン化合物としては、ビニルメチルスルホン等が挙げられる。

また、ビニルエステル化合物としては酢酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び凝集力に優れるグラフト重合体が効率よく得られることから、アクリル系化合物の使用が特に好ましい。

[0079] 本発明においては、上記ビニル化合物(3)の2種以上を組み合わせて用いることもできる。この場合には、重合反応液に種類の異なるビニル化合物(3)を段階的に添加することにより、分子末端に、ビニル化合物(3)のブロック共重合体がグラフトした

グラフト共重合体を得ることができる。

- [0080] ビニル化合物(3)の使用量は、用いるポリシルセスキオキサン化合物(2)1重量部に対し、通常、1〜1000重量部、好ましくは5〜200重量部の範囲である。
- [0081] 用いる溶媒としては、反応に不活性なものであれば特に制限されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、アニソール、フェニルエチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル類；クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセタミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類；等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0082] 溶媒の使用量は、ポリシルセスキオキサン化合物(2)1gあたり、通常、0. 1〜1, 000ml、好ましくは1〜100mlである。
- [0083] 反応時間は、規模にもよるが、通常数分から数十時間、好ましくは15分から数時間である。
- [0084] また、2種類以上のビニル化合物(3)を重合反応液に順次添加して、2種類以上のビニル化合物(3)のブロック共重合体がグラフトしたグラフト共重合体を得る場合には、ビニル化合物(3)の種類に応じて、重合反応温度及び反応時間を変化させることもできる。
- [0085] 重合後、周知の方法に従って、残存モノマー及び／又は溶媒を留去し、適当な溶媒中で再沈殿させ、沈殿した重合体を濾過又は遠心分離して目的とする重合体を単離することができる。
- [0086] 再沈殿に使用する溶媒としては、水；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シク

ロヘキサン等の炭素数5〜8の炭化水素類又は脂環式炭化水素類;ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類;メタノール、エタノール、イソプロパノール等の炭素数1〜6のアルコール類等が挙げられる。これらの中では、水、ジエチルエーテル、n-ヘキサン、メタノール又はこれらの混合溶媒が好適である。

- [0087] 以上のようにして、式(1)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサングラフト重合体を得ることができる。
- [0088] 得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体の数平均分子量は特に限定されるものではないが、通常、2,500〜1,000,000、好ましくは3,000〜500,000である。
- [0089] 本発明の製造方法によれば、リビング重合により重合反応が進行するため、分子量分布の狭い重合体を得ることができる。
- 得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体の分子量分布(M_w/M_n)は、通常1.0〜5.0、好ましくは1.3〜2.5の範囲である。
- [0090] 得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体は、熱重量分析(TGA)測定において、400°Cまで加熱したときの重量損失率(WL_{400})が30%以下、好ましくは25%以下である。
- また、得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体は、従来のアクリル系粘着剤と同等又は同等以上の凝集力を示す。

[0091] 3)粘着剤

本発明の粘着剤は、本発明の製造方法により得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体を含有することを特徴とする。

本発明の粘着剤は、本発明の製造方法により得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体の1種又は2種以上を適当な溶剤に溶解することにより製造することができる。

- [0092] 用いる溶剤としては、本発明の製造方法により得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体を溶解するものであれば特に制限されない。

例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類;アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロ

ヘキサノン等のケトン類;N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、N-メチルピロリドン等のアミド類;アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類;ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類;ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素類;シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素類;ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類;等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0093] 溶剤の使用量は任意であるが、本発明の製造方法により得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体100重量部に対して、通常、1〜10,000重量部、好ましくは10〜1,000重量部である。

[0094] 本発明の粘着剤は、主成分として本発明の製造方法により得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体を含み、さらに所望により、他の粘着剤、粘着付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、軟化剤、充填剤等を添加することができる。

[0095] 本発明の粘着剤は、主成分として本発明の製造方法により得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体を含むものであるため、耐熱性に極めて優れ、かつ、優れた凝集力を有している。

[0096] 4)粘着シート

本発明の粘着シートは、基材シートと、該基材シート上に本発明の粘着剤から形成されてなる粘着剤層とを有することを特徴とする。

用いる基材シートとしては、グラシン紙、コート紙、キャスト紙等の紙基材;ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のポリエステルフィルム;ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム;ポリ塩化ビニルフィルム;ポリウレタンフィルム;合成紙、セルロース系シートやフィルム、種々の材料からなる不織布、織布、編布等が挙げられる。また、これらの基材シートは、所望により表面に適当な文字や図柄等の印刷を施

しておくこともできる。

[0097] 基材シート上に粘着剤層を形成する方法としては、(i) 基材シート上に、本発明の粘着剤を所定の厚みとなるように塗工し、40〜150℃で乾燥する方法、(ii) 剥離シート(又は工程紙)上に、本発明の粘着剤を所定の厚みとなるように塗工し、該塗工面に基材シートを貼合わせて40〜150℃で乾燥した後、剥離シートを剥離する方法、等により製造することができる。(ii)の方法による場合、剥離シートは、所望により剥離することなくそのまま付着させておいて、粘着シートの使用時に剥離するようにしてもよい。

[0098] 用いる剥離シートとしては、グラシン紙、コート紙、キャスト紙等の紙基材; ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等のポリエステルフィルム; ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム; 等が挙げられる。これらの剥離シートは、表面にシリコン樹脂等の剥離剤を塗布したものであってもよい。

[0099] 粘着剤を基材シート又は剥離シート上に塗工する方法は特に限定されず、公知の塗工方法を採用できる。塗工方法としては、例えば、リバースコート法、グラビアコート法、リバースグラビア法、キスコート法、ナイフコート法、バーコート法、ダイコート法、カーテンコート法などが挙げられる。得られる粘着剤層の厚みは、通常5〜100 μm 、好ましくは10〜60 μm である。

[0100] 本発明の粘着シートは、耐熱性及び凝集力に優れる本発明の粘着剤から形成されてなる粘着剤層を有するため、優れた粘着力と凝集力を有し、高温環境下で使用しても、粘着力が低下することがない。

実施例

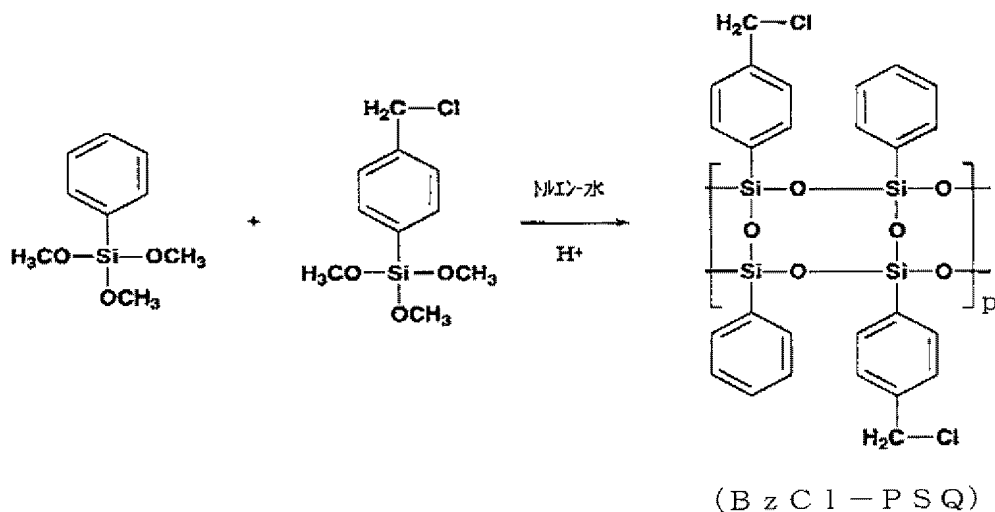
[0101] 次に実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)は、得られた重合体を、テトラヒドロフラン(THF)を展開溶媒とするサイズ・エクスクルージョン・クロマトグラフィー(SEC)により測定し、ポリスチレン換算値として求めた。

実施例1〜9

(1) ラダー型ポリシルセスキオキサン化合物 (BzCl-PSQ) の合成

[0102] [化8]



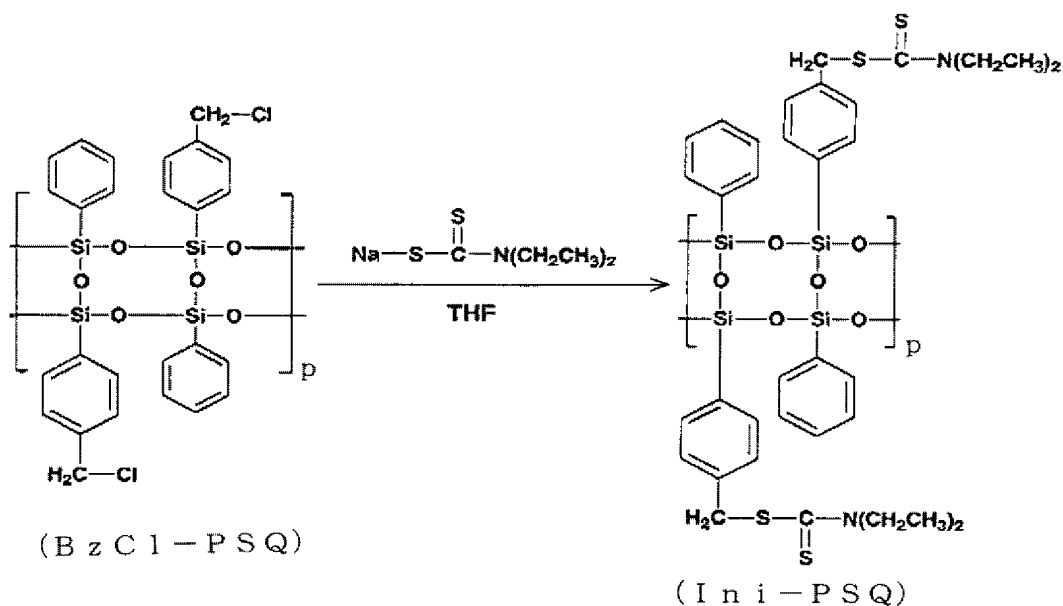
[0103] (式中、pは自然数を表す。)

ナスプラスコに、トルエン／水混合溶液(体積比=2／1) 15mL、フェニルトリメトキシシラン4.00g(0.02モル)、p-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン5.0g(0.02モル)、及びメタンスルホン酸0.202g(5モル%)を仕込み、室温で12時間攪拌した。反応終了後、反応液から有機層を分取して、溶媒を減圧留去して得られた残留物を大量のn-ヘキサンに滴下した。沈殿した固体を濾別・乾燥し、目的とするポリシルセスキオキサン化合物(BzCl-PSQ)を得た(収率93%)。

[0104] 得られた重合体の構造の確認は、 ^1H -NMR及びIRスペクトルを測定することにより行った。ポリシルセスキオキサン化合物(BzCl-PSQ)の ^1H -NMR(CDCl_3)及びIRスペクトル(KBr)を図1及び図2にそれぞれ示す。図1中、縦軸はピーク強度を、横軸はケミカルシフト(ppm)をそれぞれ示す。また、図2中、縦軸はピーク強度を、横軸は波数(cm^{-1})をそれぞれ示す。得られたポリシルセスキオキサン化合物(BzCl-PSQ)の数平均分子量(M_n)は1,300、分子量分布(M_w/M_n)は1.25であった。

(2) ジチオカルバメート基が導入されたポリシルセスキオキサングラフト化合物(Ini-PSQ)の合成

[0105] [化9]



[0106] (式中、pは自然数を表す。)

ナスフラスコにテトラヒドロフラン(THF) 20ml、(1)で得られたBzCl-PSQを1g(2.2モル)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.49g(2.2モル)、及びメタンスルホン酸0.202g(5モル%)を入れ、室温で6時間攪拌した。反応終了後、反応液から有機層を分取して、溶媒を減圧留去して得られた残留物を大量のn-ヘキサンに滴下した。沈殿した固体を濾別・乾燥し、目的とするポリシルセスキオキサン化合物(Ini-PSQ)を得た(収率90%)。

[0107] 得られたポリシルセスキオキサン化合物(Ini-PSQ)の $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 及びIRスペクトル(KBr)を図3及び図4にそれぞれ示す。図3中、縦軸はピーク強度を、横軸はケミカルシフト(ppm)をそれぞれ示す。図4中、縦軸はピーク強度を、横軸は波数(cm^{-1})をそれぞれ示す。

また、得られたポリシルセスキオキサン化合物(Ini-PSQ)の数平均分子量(Mn)は2,100であり、分子量分布(M_w/M_n)は1.3であった。

[0108] (3) 重合体の製造

ガラス管に窒素雰囲気下、(2)で得られたIni-PSQを開始剤とし、下記第1表に示す溶媒100ml、及びモノマーを添加し、紫外線照射装置(理工化学産業(株)製 R

H400)により紫外線を照射しながら室温で3時間撹拌した。

反応終了後、反応液を大量のn-ヘキサンに滴下し、沈殿した固体を濾別・乾燥し、重合体1-9をそれぞれ得た。カップリングによるゲル化は確認されなかった。得られた重合体1-9の収率(%)、数平均分子量(Mn)及び分子量分布(Mw/Mn)を下記第1表に示す。

表中、MMAはメチルメタクリレート、DMAはドデシルメタクリレート、DMAAmはN, N-ジメチルアクリルアミドを、n-BAはn-ブチルアクリレートをそれぞれ表す。また、開始剤量のモル数は、開始剤1gあたりの開始点のモル数である。

[0109] [表1]

第 1 表								
	重合体	モノマー	反応条件		溶媒	収率 (%)	Mn	Mw/Mn
			開始剤量 g (mmol)	モノマー量 g (mmol)				
実施例1	1	MMA	1. 20(0. 45)	50.0(0. 50)	トルエン	65	45,000	2.11
実施例2	2	MMA	1. 20(0. 45)	100. 0(1. 00)	トルエン	70	55,000	2.25
実施例3	3	DMA	1. 20(0. 45)	127. 2(0. 50)	トルエン	68	20,000	2.16
実施例4	4	DMA	1. 20(0. 45)	254. 4(1. 00)	トルエン	69	35,000	2.24
実施例5	5	DMAAm	0. 20(0. 45)	0. 13(1. 35)	THF	81	3,100	2.1
実施例6	6	DMAAm	0. 20(0. 45)	0. 22(2. 23)	THF	64	2,600	1.7
実施例7	7	DMAAm	0. 20(0. 45)	0. 22(2. 23)	トルエン	64	2,800	1.4
実施例8	8	MMA	0. 20(0. 45)	0. 21(2. 05)	THF	68	4,200	2.2
実施例9	9	n-BA	0. 20(0. 45)	0. 26(2. 05)	THF	63	4,600	1.6

[0110] 実施例5で得た重合体5の¹H-NMRスペクトル(CDCl₃)及びIRスペクトル(KBr)を図5及び図6にそれぞれ示す。図5中、縦軸はピーク強度を、横軸はケミカルシフト(ppm)をそれぞれ示す。また、図6中、縦軸はピーク強度を、横軸は波数(cm⁻¹)をそれぞれ示す。

[0111] 実施例10

ガラス管に、窒素雰囲気下、実施例4で得られた重合体4(Ini-PSQとDMAとの共重合体)31. 8g、トルエン100ml、及びMMA12. 5gを添加し、紫外線を照射しながら室温で3時間撹拌した。

反応終了後、反応液を大量のn-ヘキサンに滴下し、沈殿した固体を濾別・乾燥し

、重合体10 (Ini-PSQとDMAとMMAとの共重合体)を得た(収率70%)。得られた重合体10の数平均分子量(Mn)は20, 000、分子量分布(Mw/Mn)は2. 60であった。

[0112] 比較例1 ラジカル重合によるメチルメタクリレートドデシルメタクリレート共重合体の製造

窒素雰囲気下、ラジカル開始剤としてAIBN 0. 3g(1. 82mmol)、DMA(ドデシルメタクリレート)81. 4g(320mmol)、MMA(メチルメタクリレート)16. 0g(160mmol)、及び酢酸エチル100mlをガラス管に仕込み、75℃で15時間攪拌した。

反応終了後、反応液を大量のn-ヘキサンに滴下し、沈殿した固体を濾別・乾燥して重合体11を得た(収率80%)。

得られた重合体11の数平均分子量(Mn)は27, 000、分子量分布(Mw/Mn)は2. 70であった。

[0113] 実施例11, 12、比較例2 粘着剤の調製

上記実施例4, 10及び比較例1で得た重合体の固形分100重量部に対して、酢酸エチル200mlを加えて十分に混合することにより、粘着剤をそれぞれ調製した。

[0114] 実施例13, 14、比較例3 粘着シートの作製

上記実施例11, 12及び比較例2で得た各粘着剤を、厚さ38 μ mのシリコーン樹脂による剥離処理が施されたポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)の片面に、乾燥被膜の厚さが20 μ mとなるように塗布し、100℃で2分間加熱して粘着剤層を形成した。次いで、50 μ mのPETフィルムを貼り付けることにより、実施例13, 14及び比較例3の粘着シートをそれぞれ作製した。

[0115] 粘着物性試験

上記で得たそれぞれの粘着シートについて、JIS Z0237に準拠して、保持力、粘着力、プローブタックの測定を行った。測定結果を第2表に示す。

[0116] 熱重量損失試験

熱重量分析装置(島津製作所(株)製)を用い、熱重量分析(TGA)測定を行った。測定は重合体を10mg精秤し、空気気流(100ml/分)下、10℃/分で昇温することにより測定した。測定結果を第2表に示す。第2表中、WL₃₀₀は300℃における重

量損失率を示す。

[0117] [表2]

第 2 表

	粘着剤	重合体	保持力 (sec)	粘着力 (N/25mm)	プローブタック	WL ₃₀₀ (%)
実施例 13	実施例 11	重合体 4	100	15.0	412	7.3
実施例 14	実施例 12	重合体 10	11800	6.5	156	6.9
比較例 3	比較例 2	重合体 11	800	4.8	173	53.2

産業上の利用可能性

[0118] 本発明の製造方法によれば、イニファータを用いるグラフト重合により、無機骨格であるポリシロキサン骨格へ種々の有機基が導入されたポリシルセスキオキサングラフト重合体を効率よく、簡便に製造することができる。

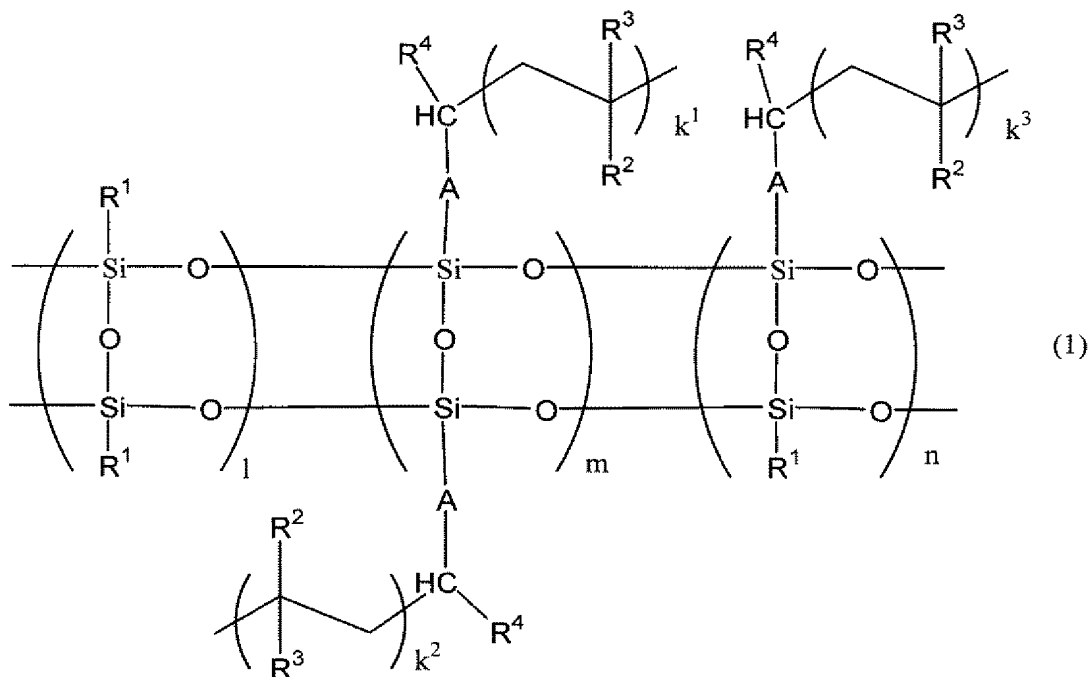
本発明により得られるポリシルセスキオキサングラフト重合体は、優れた耐熱性及び凝集力を兼ね備えた粘着剤成分として有用である。

本発明の新規ポリシルセスキオキサン化合物は、本発明のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造原料(イニファータ)として好適に用いることができる。

請求の範囲

[1] 分子内に、式(1)

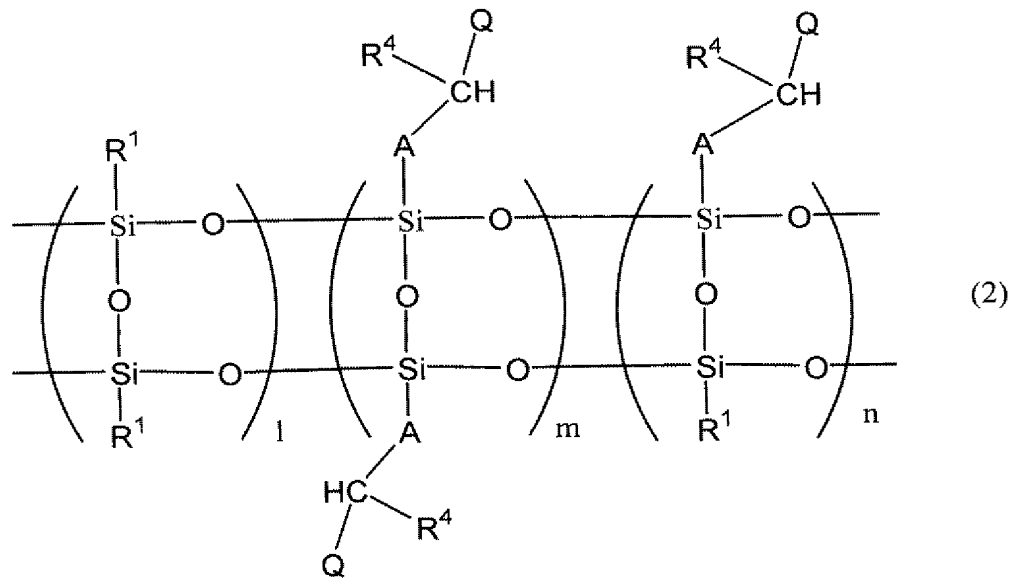
[化1]



(式中、Aは連結基を表し、 R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表し、 R^3 は極性基又は置換基を有していてもよいアリール基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、エステル基又はアシル基を表す。 k_1 、 k_2 及び k_3 は、それぞれ独立して任意の自然数を表し、 k_1 、 k_2 及び k_3 がそれぞれ2以上のとき、式： $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-$ で表される基は同一であっても、相異なってもよい。 l 、 m 、 n はそれぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。ただし、 $m=n=0$ の場合を除く。)で表される繰り返し単位を有するポリシロセスキオキサングラフト重合体の製造方法であって、

式(2)

[化2]

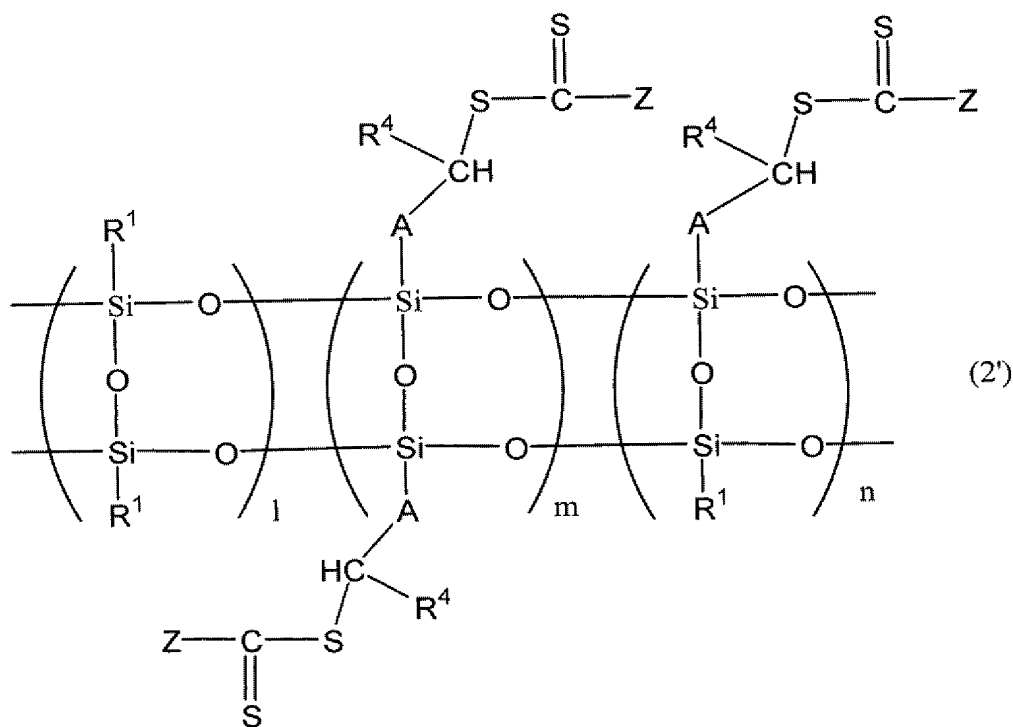


(式中、A、 R^1 、 R^4 、 l 、 m 及び n は、前記と同じ意味を表す。Qはイニフータ基を表す。)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物と、式(3): $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2) - \text{R}^3$ (式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)で表されるビニル化合物とを含む混合物に電離放射線を照射、または前記混合物を加熱することを特徴とするポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法。

[2] 前記Qが、式: $-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{Z}$ (式中、Zは置換基を有していてもよい炭化水素基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリアルコキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される光イニフータ基である前記式(2)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物と、式(3): $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2) - \text{R}^3$ (式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)で表されるビニル化合物とを含む混合物に電離放射線を照射することを特徴とする請求項1に記載のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法。

[3] 式(4): $[\text{XCH}(\text{R}^4)\text{A}]\text{Si}(\text{OR}^5)_3$ (式中、A及び R^4 は前記と同じ意味を表し、Xはハロゲン原子を表し、 R^5 は炭素数1〜6のアルキル基を表す。)で表されるアルコキシシラン化合物、及び前記式(4)で表されるアルコキシシラン化合物1重量部に対し、0〜100倍量の式(5): $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^6)_3$ (式中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、 R^6 は炭素数1〜6のアルキル基を表す。)で表されるアルコキシシラン化合物を、酸触媒又は塩基触媒の存在下に縮合させる工程と、

得られた重縮合物に、式(6): $M[SC(=S)-Z]_a$ (式中、Zは前記と同じ意味を表し、Mは、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子または遷移金属原子を表し、aはMの原子価を表す。)で表される化合物を反応させることにより、分子内に、式(2') [化3]



(式中、Aは連結基を表し、 R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1〜6のアルキル基、エステル基又はアシル基を表す。l、m、nはそれぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。ただし、 $m=n=0$ の場合を除く。Zは置換基を有していてもよい炭化水素基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物を得る工程と、

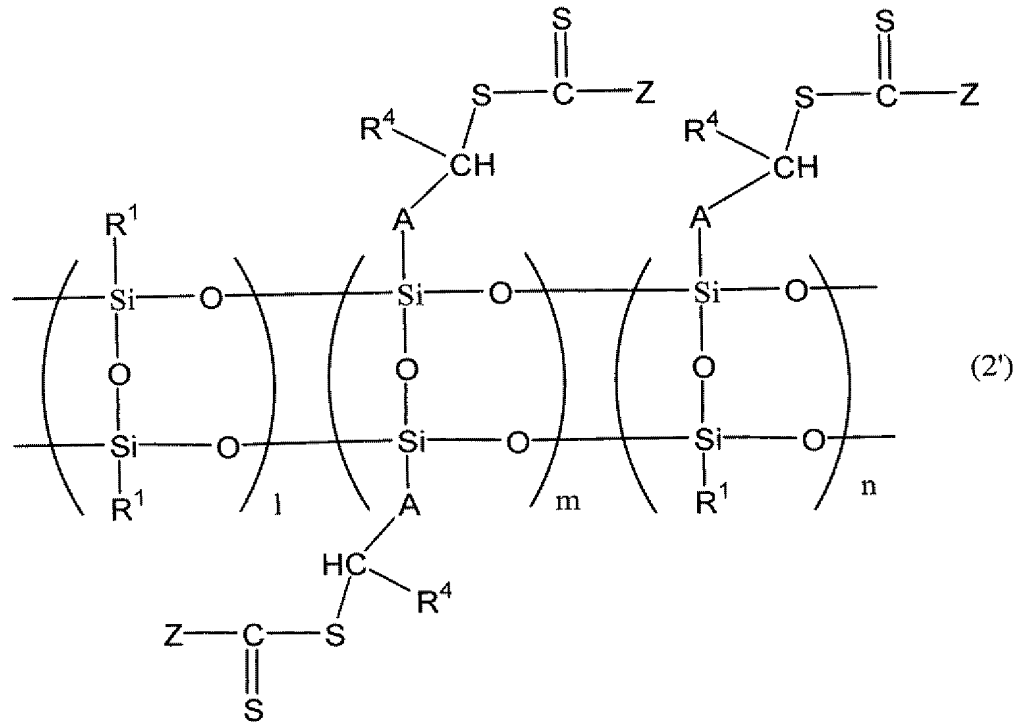
得られたポリシルセスキオキサン化合物と、式(3): $CH_2=C(R^2)-R^3$ (式中、 R^2 、 R^3 は前記と同じ意味を表す。)で表されるビニル化合物とを含む混合物に、電離放射線を照射する工程とを有することを特徴とする請求項1または2に記載のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法。

[4] 数平均分子量が2,500〜1,000,000であるポリシルセスキオキサングラフト重合

体を得ることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載のポリシルセスキオキサングラフト重合体の製造方法。

[5] 式(2')

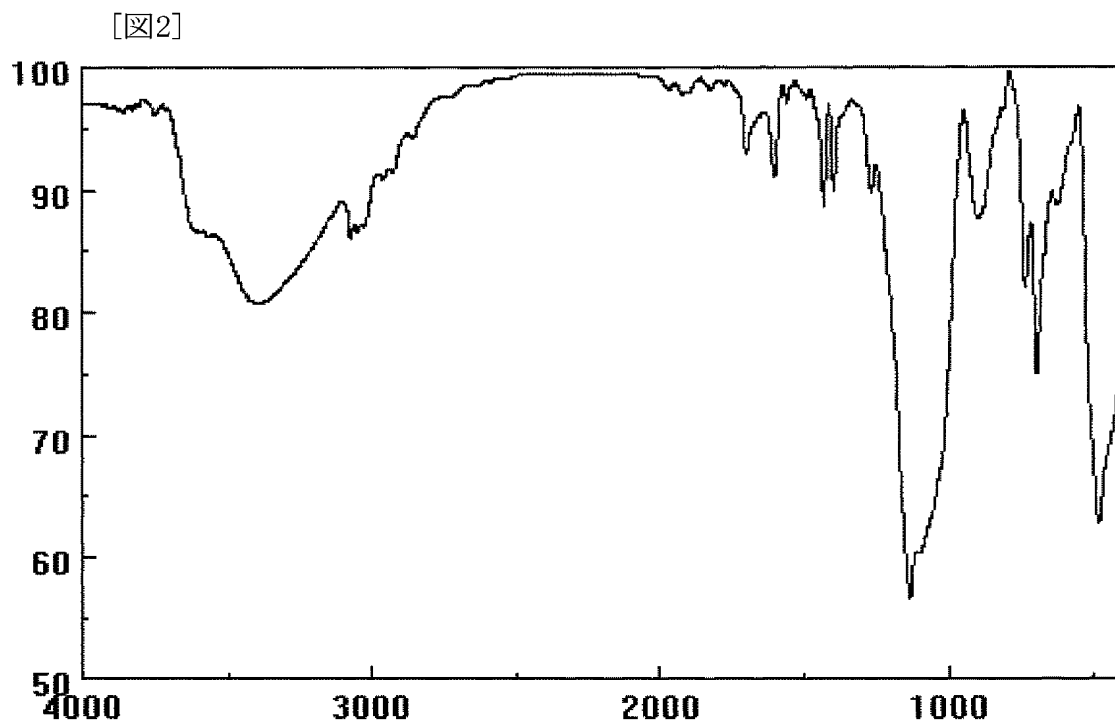
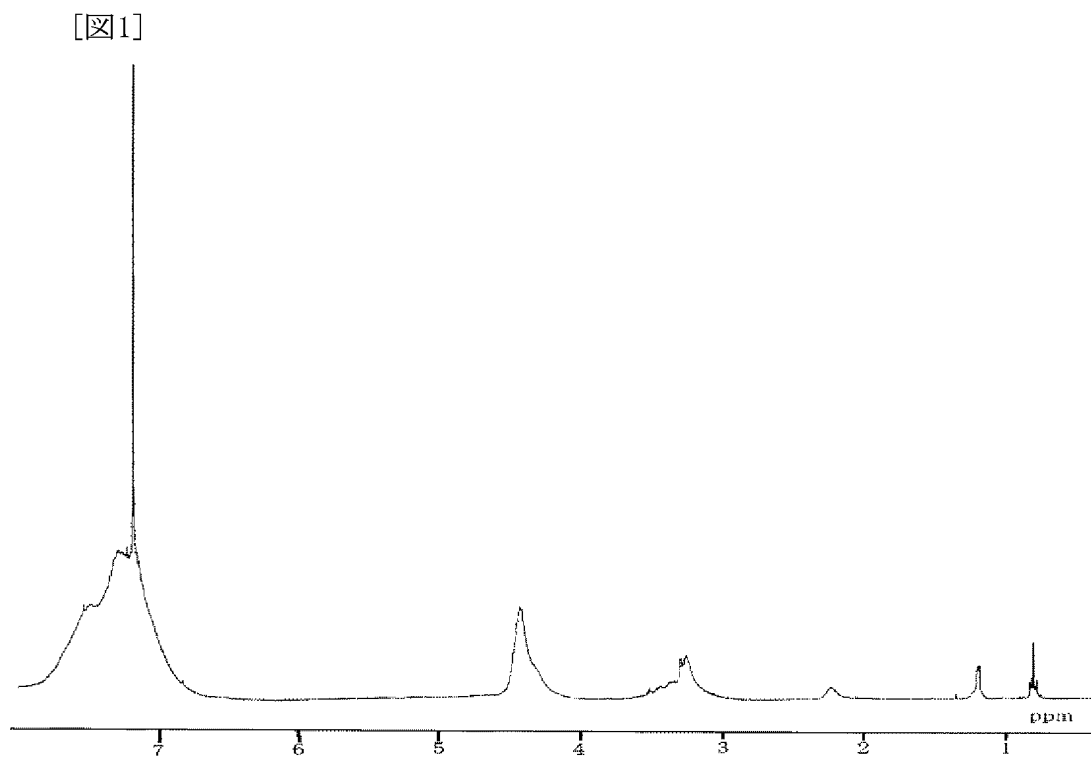
[化4]

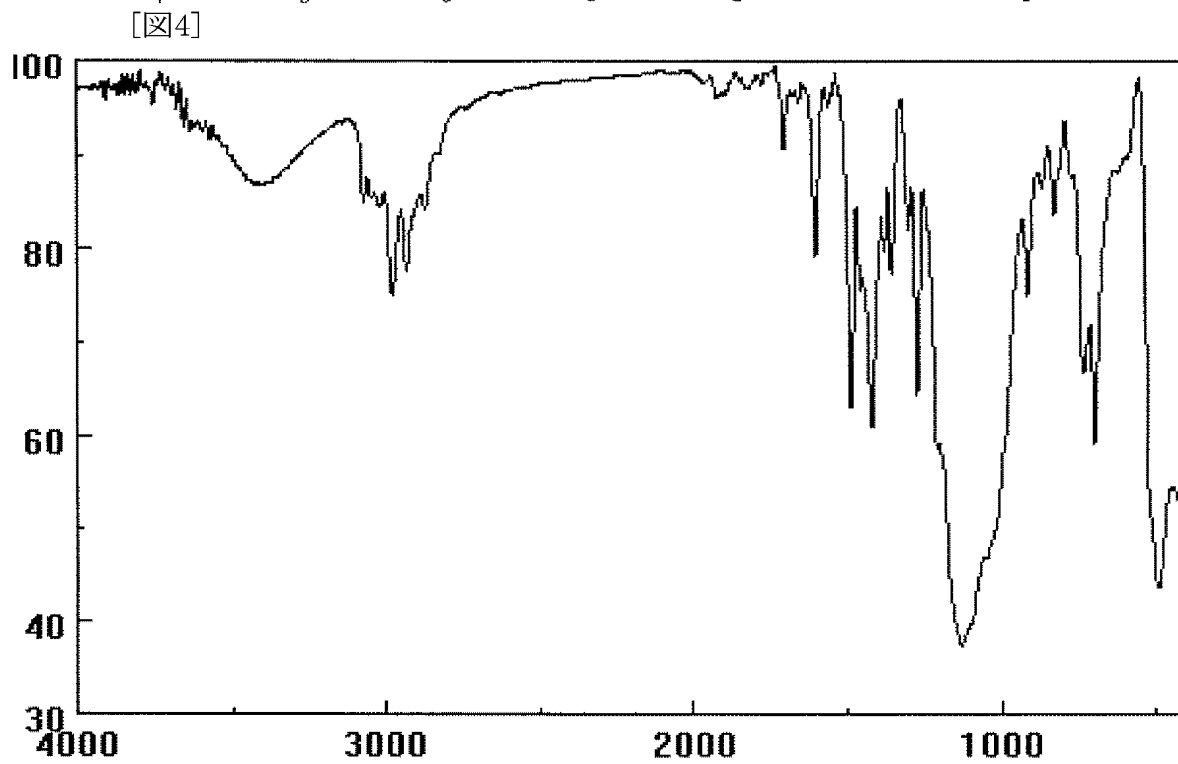
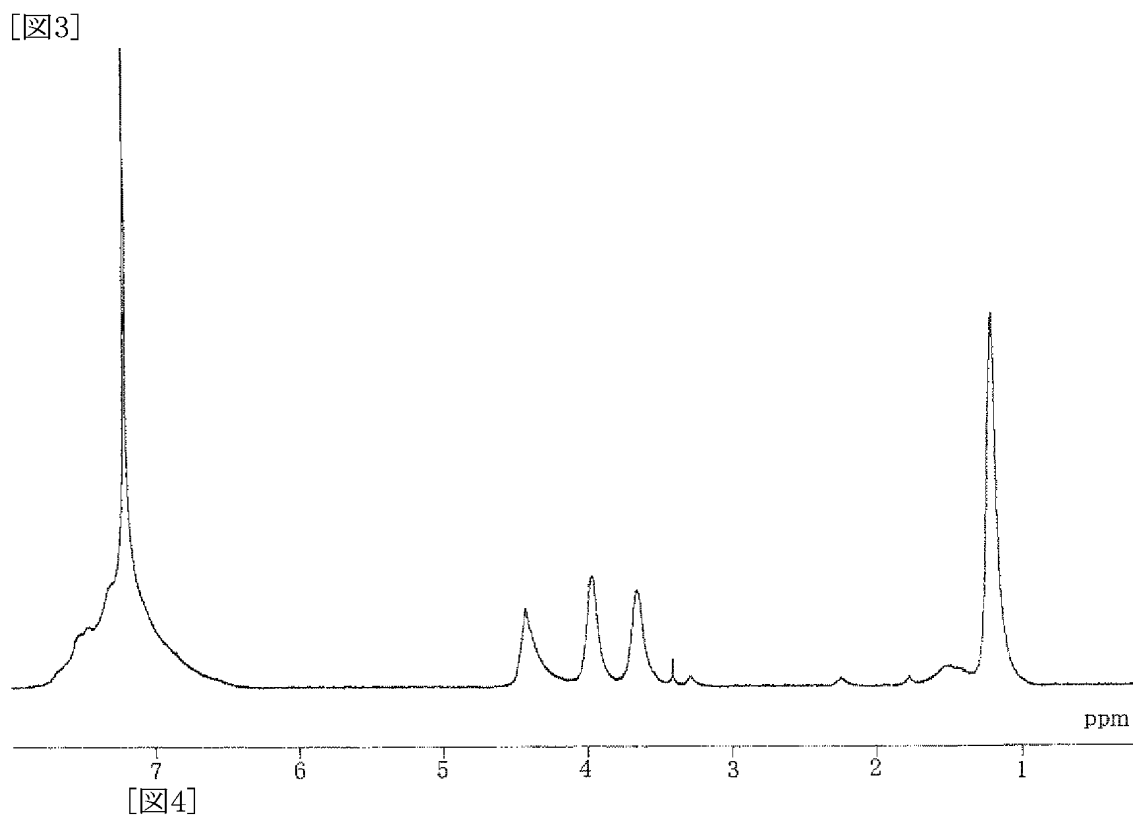


(式中、Aは連結基を表し、 R^1 は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1〜6のアルキル基、エステル基又はアシル基を表す。l、m、nはそれぞれ独立して0又は任意の自然数を表す。ただし、 $m=n=0$ の場合を除く。Zは、置換基を有していてもよい炭化水素基、アルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。)で表される繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサン化合物。

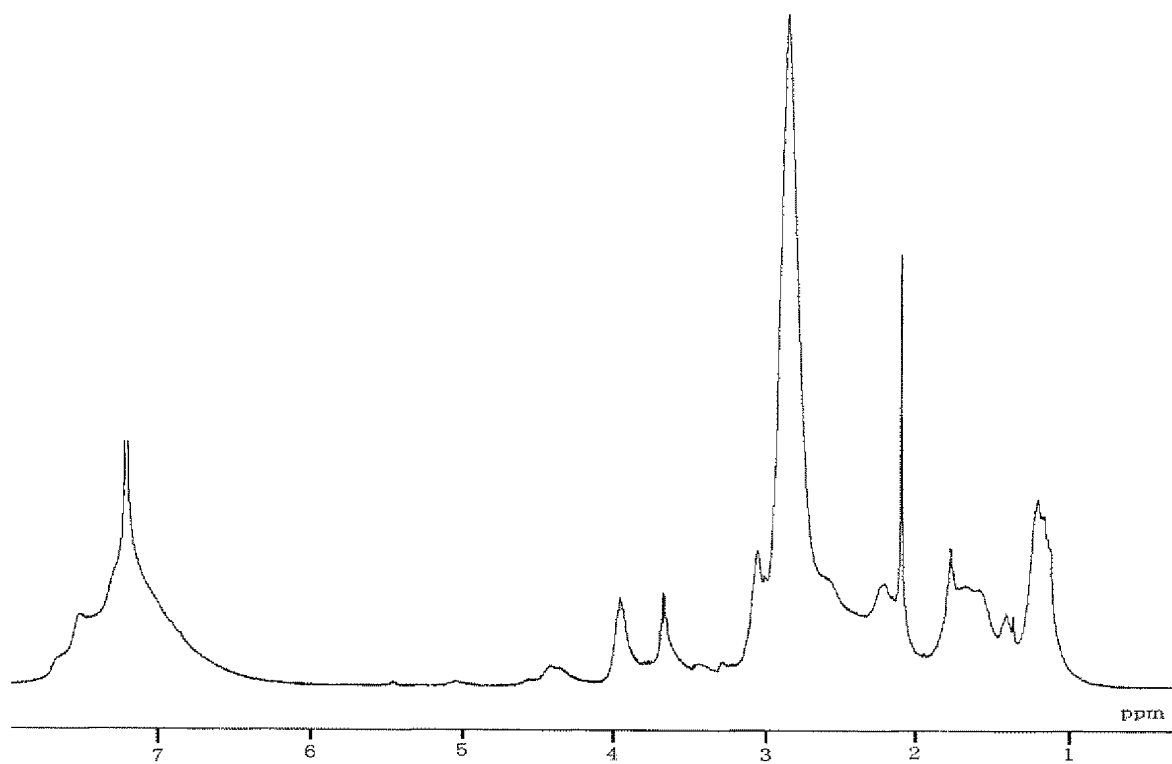
[6] 請求項1〜4のいずれかに記載の製造方法により得られたポリシルセスキオキサングラフト重合体を含むことを特徴とする粘着剤。

[7] 基材シートと、該基材シート上に請求項6に記載の粘着剤から形成されてなる粘着剤層とを有することを特徴とする粘着シート。

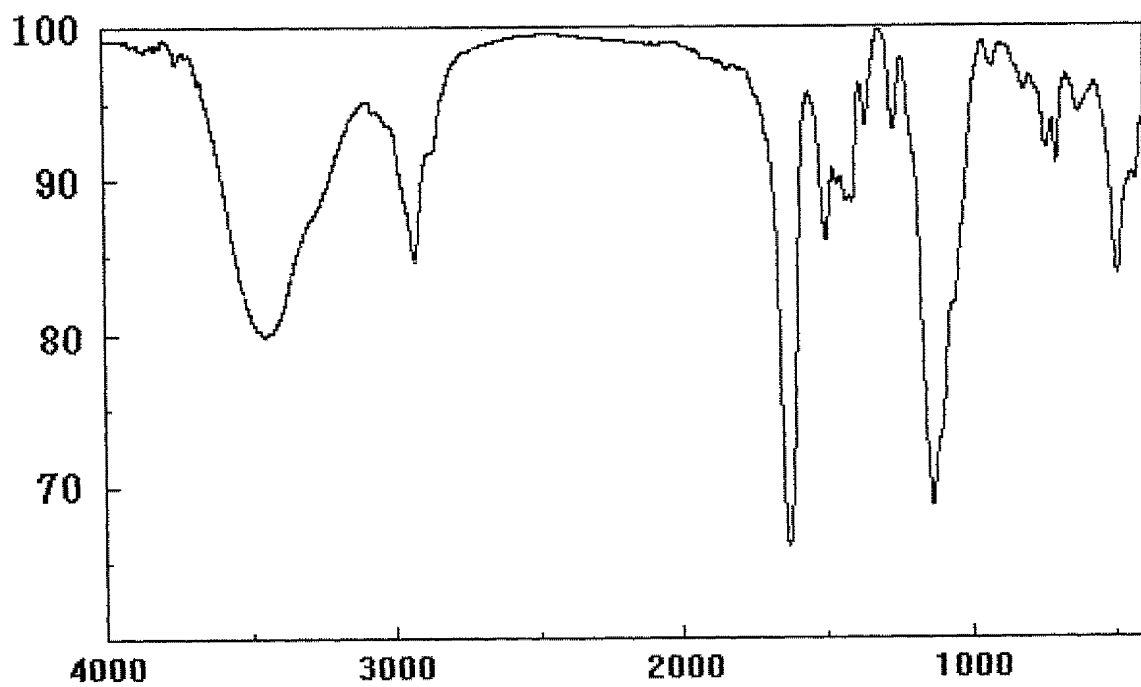




[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F283/12, C08G77/442, C09J151/08, 7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F283/12, C08G77/442, C09J151/08, 7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-256717 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 13 September, 1994 (13.09.94), All references (Family: none)	1-7
A	JP 8-100035 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 16 April, 1996 (16.04.96), All references (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2004 (04.11.04)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F283/12, C08G77/442, C09J151/08, 7/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F283/12, C08G77/442, C09J151/08, 7/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-256717 A (昭和電工株式会社) 1994. 09. 13, 全文献 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-100035 A (昭和電工株式会社) 1996. 04. 16, 全文献 (ファミリーなし)	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04. 11. 2004	国際調査報告の発送日 22.11.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4 J 8416
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		